

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

M.H

PCT/EP 99/05205

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP 99/5205



4

RECD	18 OCT 1999
WIPO	PCT

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Bescheinigung**

09/744088

Die Elotex Aktiengesellschaft in Sempach-Station/Schweiz hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung wässriger Dispersionen von Latexteilchen mit heterogener Morphologie, die mit dem Verfahren erhältlichen Latexteilchen, die Dispersionen und redispergierbaren Pulver sowie deren Verwendung"

am 22. Juli 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 08 F, C 08 J und C 09 J der Internationalen Patentklassifikation erhalten.



München, den 30. August 1999

**Deutsches Patent- und Markenamt**

**Der Präsident**

Im Auftrag

Dzierzon

Aktenzeichen: 198 33 061.8

Anm.: Elotex AG  
u.Z.: Pat1320/7-98

München, 22.07.1998  
Dr.H/fg+mr

5

Verfahren zur Herstellung wässriger Dispersionen von Latexteilchen mit heterogener Morphologie, die mit dem Verfahren erhältlichen Latexteilchen, die Dispersionen und redispergierbaren Pulver sowie deren Verwendung

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wässriger Dispersionen von Latexteilchen mit heterogener Morphologie. Gegenstand der Erfindung sind auch die mit dem Verfahren herstellbaren Latexteilchen, die wässrigen Dispersionen und redispergierbaren Pulver sowie deren Verwendung.

20

Die Emulsionspolymerisation ist eine bekannte Technik zur Herstellung von Latexpolymeren mit definierter Struktur. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang besonders eine Verfahrensführung, die zur Erzeugung sogenannter heterogener Latexmorphologien führt. Derartige Latexteilchen bieten aufgrund ihres molekularen Aufbaus besondere Eigenschaften und vielseitige Verwendung. Bei dieser heterogenen Struktur der Latexteilchen unterscheidet man jeweils einen relativ hydrophoben und einen relativ hydrophilen Bereich. Unter Normalbedingungen liegt aus Gründen des thermodynamischen Gleichgewichts eine hydrophile Schale (äußere Phase) und ein hydrophober Kern (innere Phase) vor, da diese mittels Emulsionspolymerisation im allgemeinen leichter herstellbar sind. Wesentlich schwieriger herzustellen sind jedoch Systeme mit sogenannter inverser Kern-Schale-Struktur, wobei der Kern hydrophil und die Schale hydrophob ist. Diese gewinnen aufgrund der möglichen Einkapselung funktionalisierter hydrophiler Polymere zunehmend an Bedeutung.

30

Einen derartigen Aufbau von Polymerteilchen mit inverser Kern-Schale-Struktur sowie deren Herstellung mittels Emulsionspolymerisation beschreibt die EP 0 426 391 A2. Nach dem dort beschriebenen Verfahren werden 2 bis 60 Gew.-Teile in Form des Kernpolymers (A) durch Emulsionspolymerisieren von 10 bis 80 Gew.-Teilen eines Acrylatesters mit einer Alkylgruppe von 1 bis 3 Kohlenstoffatomen mit 90 bis 20 Gew.-Teilen

eines weiteren Monomeren hergestellt. Das Schalenpolymer (B) wird anschließend bei spielsweise durch Emulsionspolymerisation aus 98 bis 40 Gew.-Teilen mindestens eines Vinylmonomeren hergestellt, woraufhin das Kernpolymer alkalisch hydrolysiert wird.

Bevorzugt besitzt das Schalenpolymer eine Glasumwandlungstemperatur von mindestens

5 50°C. Auch sind oberflächenaktive Mittel erwähnt, die gegebenenfalls in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% eingesetzt werden können. Die Partikel finden als Pigment oder Füllstoff in Anstrichen und Papierbeschichtungen Verwendung. Nachteilig ist bei den beschriebenen Dispersionen eine ungenügende Lagerstabilität. Ferner besitzen die dispergierten Kern-Schale-Teilchen keine befriedigende Beständigkeit gegenüber Wasser, wo durch ihre Verwendung nach einiger Zeit nicht mehr möglich ist. Die mit dem Verfahren der EP 0 426 391 A2 herstellbaren Teilchengrößen sind zudem sehr uneinheitlich und über einen weiten Bereich gestreut, so daß einheitliche Teilchengrößen, wie sie bei bestimmten Anwendungen notwendig sind, nicht zur Verfügung stehen.

15 Eine Einkapselung hydrophiler Polymere sowie ihre Herstellung wird auch in der EP 0 696 602 A1 beschrieben. Dort ist der hydrophile Kern aus 5 bis 100 Gew.-% hydrophilem Monomer sowie 0 bis 95 Gew.-% nichtionischem Monomer und die hydrophobe Schale aus 90 bis 99,9 Gew.-% nichtionischem Monomer und 0,1 bis 10 Gew.-% säurefunktionalisiertem Monomer aufgebaut. Das säurefunktionalisierte Monomer ist ein 20 Carbonsäuremonomer, wobei (Meth-)Acrylsäure bevorzugt ist; es können auch nicht-polymerisierbare Carbonsäuren wie C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aliphatische oder -aromatische Mono- oder Dicarbonsäuren verwendet werden. Als bevorzugtes nichtionisches Monomer für die Schale ist Styrol genannt. Die Partikelgröße liegt bevorzugt zwischen 50 und 2000 nm. Zusätzlich kann der Kern weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%, mehrfach ungesättigte Monomere oder 0,1 bis 60 Gew.-% Butadien enthalten.

25 Beim Herstellungsverfahren der EP 0 696 602 A1 ist die zeitliche Aufeinanderfolge bei der Zugabe des Säuremonomers bei Herstellung der Schale von wesentlicher Bedeutung. Wenn die Partikelgröße des Kerns unter 130 nm liegt, muß das Säuremonomer während der ersten 50% der Zugabe der gesamten Schalenmonomeren, bevorzugt während der ersten 25%, besonders bevorzugt während der ersten 10%, zugegeben werden. Wenn der Kern eine Partikelgröße über 130 nm aufweist, muß das Säuremonomer während 100% Zugabe der gesamten zugegebenen Schalenmonomere, bevorzugt während der ersten 50%, besonders bevorzugt während der ersten 25%, insbesondere während der

ersten 10%, zugegeben werden. Das Kernpolymer kann auch mittels einer Saat hergestellt werden, wobei die durchschnittliche Teilchengröße etwa 30 bis 200 nm beträgt. Fakultativ können sowohl anionische als auch nichtionische Emulgatoren eingesetzt werden, wobei 0 bis 0,75 Gew.-% Emulgator, bezogen auf das gesamte Kernpolymer,  
5 für die Herstellung des Kerns verwendet werden können. Die Zugabe zusätzlichen Emulgators bei der Herstellung der Schale ist nicht nötig, aber es wird die Zugabe von 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auch das Gesamtgewicht des Schalenpolymers, erwähnt. Durch Zugabe von Basen können die Säurefunktionen des Kerns neutralisiert werden, woraufhin der Kern anquillt, die Polymere aus dem Kern herausdiffundieren und Partikel  
10 mit Hohlräumen gebildet werden. Die hergestellten Latexpartikel mit den erzeugten Hohlräumen werden insbesondere in wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen, wie Anstrichen auf Wasserbasis und Papierbeschichtungen, verwendet und verleihen diesen Glanz bzw. Deckkraft. Nachteilig bei diesem Verfahren ist das genau einzuhaltende Timing bei der Zugabe des Säuremonomers zur Polymerisation des Schalenpolymers so-  
15 wie die Abhängigkeit der alternativen Vorgehensweise von der Partikelgröße des Kernpolymers. Zudem ist das Polymerisationsverfahren sehr komplex aufgebaut und aufgrund der beschriebenen Alternativen technisch aufwendig. Die Emulgatoren werden nur optional verwendet, wobei nur anionische und nichtionische Emulgatoren genannt sind.  
  
20 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die nach den eingangs beschriebenen Verfahren hergestellten wäßrigen Dispersionen bzw. Latexteilchen so weiterzubilden, daß unter Beibehaltung vorteilhafter Eigenschaften oder in Einzelfällen sogar verbesserter Eigenschaften die Verfahrensführung und die Auswahl der Ausgangsmaterialien flexibel gestaltet werden können, wobei gleichzeitig ein vereinfachtes Herstellungsverfahren zur Verfügung gestellt werden soll. Ferner sollen die herstellbaren Latexteilchen sowohl in dispergierter Form als auch in Pulverform gute Lagerstabilität sowie Beständigkeit gegenüber Wasser zeigen. Darüber hinaus sollen diese Dispersionen bzw. die dispergierten Latexteilchen insofern verbessert sein, daß sie bei ihren Endanwendungen, wie beispielsweise in kunststoffhaltigen, zementgebundenen Systemen, aufgrund von wünschenswerten Folgereaktionen zu vorteilhaften Anwendungsprodukten mit verbesserter Verarbeitbarkeit und verbesserten Eigenschaften führen.  
  
25  
30

Erfnungsgemäß wird die obige Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung wäßriger Dispersionen von Latexteilchen mit heterogener Morphologie durch eine semi-

kontinuierliche Emulsionspolymerisation, umfassend Emulsionspolymerisieren ethylenisch ungesättigter (Co-)Monomeren unter Zugabe kationischer und/oder anionischer und/oder nichtionischer Emulgatoren und/oder von Schutzkolloiden als Stabilisatoren, die als solche direkt eingesetzt oder in situ synthetisiert werden, wobei die semikontinuierliche Emulsionspolymerisation in Gegenwart des oder der Stabilisatoren mit einer Monomermischung durchgeführt wird, die

- a) mindestens ein nichtionisches ethylenisch ungesättigtes Monomer mit einer Glasumwandlungstemperatur Tg über etwa 30°C in einer Menge von etwa 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht ethylenisch ungesättigter (Co-)Monomeren, und
- b) mindestens ein hydrophiles ethylenisch ungesättigtes Monomer in einer Menge von etwa 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht ethylenisch ungesättigter (Co-)Monomeren, enthält.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine vereinfachte Herstellung von Latexteilchen mit heterogener Morphologie durch eine semikontinuierliche Emulsionspolymerisation. Die Auswahl der ethylenisch ungesättigten (Co-)Monomeren unterliegt im Rahmen der Erfindung keinerlei Einschränkung. Es kommen jegliche (Co-)Monomeren, einschließlich der genannten hydrophilen oder nichtionischen (Co-)Monomeren in Frage.

20

Die Emulsionspolymerisation der ethylenisch ungesättigten (Co-)Monomeren wird unter Zugabe kationischer und/oder anionischer und/oder nichtionischer Emulgatoren und/oder von Schutzkolloiden als Stabilisatoren durchgeführt. Bevorzugt wird (werden) der (die) Stabilisator(en) in einer Menge von etwa 1,0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der ethylenisch ungesättigten (Co-)Monomeren, eingesetzt. Die im Rahmen der Erfindung ausgewählten Stabilisatoren in Form von Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden unterliegen keinerlei Beschränkung. Erfindungsgemäß verwendbare Emulgatoren können sein: Nichtionische Emulgatoren, wie z.B. Alkylphenol EO 10 bzw. EO 50 (EO = Ethoxylierungsgrad), insbesondere Nonylphenol EO 10 bzw. EO 50, Alkylalkohol-EO 15 bzw. EO 25, insbesondere C<sub>13</sub>-Alkohol EO 15 bzw. EO 25, Sorbitan-Fettsäureester, ethoxylierte Fettsäureester, Glycerin-Fettsäureester, ethoxylierte Alkylamine; anionische Emulgatoren, wie Ammonium-, Natrium- oder Calciumsalze von verschiedenen Fett-

30

12008-88  
säuren, Alkylarylsulfonsäuren, Alkylsulfonate, Alkylethersulfate, Alkylsulfatester, ethoxylierte Alkylethersulfonate, ethoxylierte Alkylallylethersulfosäureester, Alkylphenol-ethersulfate, Dialkylsulfosuccinate sowie kationische Emulgatoren, wie insbesondere Alkylammoniumacetat, quaternäre Ammoniumgruppen enthaltende Verbindungen und

5 Pyridiniumverbindungen.

Als Schutzkolloide können beispielsweise herangezogen werden: Polyethylenoxid, Stärke und Stärkederivate, Gelatine, Casein und andere wasserlösliche Proteine, wasserlösliche Cellulosederivate, wie Hydroxyethylcellulose, Polysaccharide, wasserlösliche Polyacrylate, wie Acrylsäurecopolymere, Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymere, Polyvinylalkohol und/oder Polyvinylpyrrolidon und funktionalisierte Polyvinylalkohole, wie aceto-acetalysierter Polyvinylalkohol. Geeignete Schutzkolloide finden sich auch in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411-420.

15

Überraschenderweise kann als Stabilisator auch ein (Co-)Polymer mit kationischer Funktionalität die dem Emulgator oder Schutzkolloid entsprechende Wirkung einer Stabilisierung der dispergierten Teilchen erreichen. Es wird durch eine Art "Einpolymerisation" des (Co-)Polymers mit kationischer Funktionalität ein in Dispersion stabiles Latexteilchen erzeugt. Der Ausdruck "(Co-)Polymer mit kationischer Funktionalität" ist nicht besonders beschränkt, solange es durch (Co-)Polymerisation in wäßrigem Medium von ethylenisch ungesättigten (Co-)Monomeren erhalten wird und im Molekül zumindest eine kationische Funktion vorhanden ist. Unter dem Begriff "Polymer" fallen Homopolymere, Blockpolymere oder Ppropfcopolymere wie auch Oligomere. Für den Fachmann ist offensichtlich, daß jegliche (co-)polymerisierbaren Ausgangsmonomeren mit ethylenisch ungesättigten Funktionalitäten für dieses Polymer in Frage kommen. Bevorzugt fallen in dem (Co-)Polymer mit kationischer Funktionalität auf etwa 1 Gew.-Teil Monomer mit kationischer Funktionalität 0 bis 50 Gew.-Teile, insbesondere etwa 0,1 bis 20 Gew.-Teile (Co-)Monomer.

25  
30

Das (Co-)Polymer mit kationischer Funktionalität geht aus copolymerisationsfähigen ethylenisch ungesättigten Verbindungen hervor. Diese sind beispielsweise: ein Vinylester von ( $C_1-C_{18}$ )-Carbonsäuren, z.B. Vinylacetat, Vinylpropionat und dergleichen; ein (Meth-)Acrylester von ( $C_1-C_8$ )-Alkoholen, z.B. Methylmethacrylat, Butylmethacrylat,

Octylmethacrylat, Ethylacrylat, Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat; ein Vinylaromat, wie z.B. Styrol, Vinyltoluol, Vinylchlorid, ein Ethylen, ein Acrylnitril, ein Diester von Maleinsäure und/oder Fumarsäure, ein Vinylpyrrolidon, ein Aminoacrylat- oder -methacrylatester, ein Vinylpyridin, ein Alkylaminogruppen enthaltender Vinylether, ein Alkylaminogruppen enthaltendes Acrylamid/Methacrylamid oder ein eine quaternäre Ammoniumgruppe enthaltendes Monomer, wie 2-Hydroxy-3-acrylopropyltrimethylammoniumchlorid oder 3-Methacryloxypropyltrimethylammoniumchlorid oder dergleichen. Bevorzugt geht die kationische Funktionalität auf eine quaternäre Ammoniumgruppe zurück. Vorzugsweise werden Acrylate und/oder Methacrylate sowie Ester- als auch Amidverbindungen eingesetzt. Die Kettenlängen zwischen Ester/Amid und dem quaternären Stickstoff ist typischerweise C<sub>2</sub> bis C<sub>4</sub>. Auch tertiäre Amine, die im sauren pH-Bereich protoniert werden, können eingesetzt werden. Erfnungsgemäß besonders bevorzugte Monomeren zur Herstellung des Polymers mit kationischer Funktionalität sind beispielsweise N,N-[(3-Chloro-2-hydroxypropyl)-3-dimethylammoniumpropyl]-methacrylamidchlorid (DMAPMA-epi), N-[3-(Dimethylamino)propyl]-methacrylamidhydrochlorid (DMAPMA-HCl), N-[3-(Trimethylammonium)-propyl]-methacrylamidchlorid (MAP-TAC), 2-Hydroxy-3-Methacryloxypropyl-trimethylammoniumchlorid, Dimethyldiallyl-ammoniumchlorid, Aziridinylethylmethacrylat, Morpholinoethylmethacrylat, Trimethylammoniummethylmethacrylatechlorid, Dimethylaminopropylmethacrylat, 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidinylmethacrylat, Aminopropylvinylether, Diethylaminopropylether und tert-Butylaminoethylmethacrylat.

Erfnungsgemäß können die genannten Stabilisatoren als solche direkt eingesetzt oder in situ synthetisiert und unmittelbar weiterverarbeitet werden. Beispielsweise kann das (Co-)Polymer mit kationischer Funktionalität entweder in einem vorgeschalteten Schritt durch Homo- oder (Co-)Polymerisation von Monomeren mit kationischer Funktionalität bzw. mit weiteren Comonomeren hergestellt und sofort, ohne isoliert zu werden, weiterverarbeitet werden (in situ-Weiterverarbeitung). Das (Co-)Polymer mit kationischer Funktionalität kann auch zunächst gesondert hergestellt und vor der Weiterverarbeitung isoliert werden. Selbstverständlich kann auch jeder kommerziell erhältliche Emulgator, jedes Schutzkolloid oder jedes (Co-)Polymer mit kationischer Funktionalität, welches die genannten Voraussetzungen erfüllt, eingesetzt werden.

Setzt man als erfindungsgemäßen Stabilisator ein (Co-)Polymer mit kationischer Funktionalität ein, so entfallen bevorzugt im erhaltenen (Co-)Polymerisat auf etwa 1 Gew.-Teil Monomer mit kationischer Funktionalität des Polymers (mit kationischer Funktionalität) etwa 2 bis 250 Gew.-Teile, insbesondere etwa 10 bis 150 Gew.-Teile übrige 5 (Co-)Monomeren. Erfindungsgemäß enthält das hergestellte (Co-)Polymerisat etwa 0,001 bis 50 mol-%, insbesondere etwa 0,1 bis 35 mol-% Monomereinheiten mit kationischer Funktionalität.

Bevorzugt können neben kationischen Monomeren auch Monomere copolymerisiert 10 werden, deren protonierte reaktive Gruppe(n) bei entsprechender Anhebung des pH-Wertes deprotoniert wird (werden). Derartige Gruppen sind dem Fachmann bekannt. Neben einer kationischen Funktionalität kann in den (Co-)Monomeren auch zusätzlich zumindest eine anionische Funktionalität vorhanden sein. Somit entstehen amphotere 15 Systeme, welche als solche stabil sind und nicht koagulieren. Diese überraschenden Eigenschaften sind in dieser Form im Stand der Technik nicht bekannt.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird die Emulsionspolymerisation in Gegenwart einer in situ-gebildeten Saat durchgeführt. Hierzu kann entweder zunächst eine Saatpolymerisation unter Zugabe des Stabilisators erfolgen oder aber der Stabilisator 20 kann selbst, wie z.B. das (Co-)Polymer mit kationischer Funktionalität, ausgehend von einer Saatpolymerisation, gebildet werden. Bei der Saatpolymerisation werden zur Ausbildung der Saat ethylenisch ungesättigte (Co-)Monomeren in einer Menge von etwa 0,01 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der ethylenisch ungesättigten Monomeren, herangezogen. In einer Saatpolymerisation, die sich insbesondere zur Herstellung monodisperser Latices eignet, legt man demnach ein Latex mit einheitlicher Teilchengröße vor. Zu diesem Saatlatex werden die zu polymerisierenden Monomeren in Monomerzulauffahrweise zudosiert. Die Polymerisation wird dabei so durchgeführt, daß die vorgelegten Latexteilchen unter Erhalt der Monodispersität des Systems volumenmäßig zunehmen, jedoch zahlenmäßig nicht anwachsen. Die Teilchenzahl ist dabei proportional 25 zum Vorlageanteil, und man erhält eine enge Teilchen-Größenverteilung.

Die erfindungsgemäße semikontinuierliche Emulsionspolymerisation wird in Gegenwart des oder der bereits beschriebenen Stabilisatoren mit einer Monomermischung durchgeführt, wobei diese mindestens ein nichtionisches ethylenisch ungesättigtes (Co-)Monomer

M 28.08.99

mit einer Glasumwandlungstemperatur  $T_g$  über 30°C in einer Menge von etwa 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht ethylenisch ungesättigter (Co-)Monomeren, und mindestens ein hydrophiles ethylenisch ungesättigtes (Co-)Monomer in einer Menge von etwa 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der ethylenisch ungesättigten (Co-)Monomeren, enthält.

Zur Lösung der vorstehend genannten Aufgabe ist es wichtig, daß die oben aufgeführten Parameter eingehalten werden. Insbesondere muß die Glasumwandlungstemperatur des nichtionischen Monomers über etwa 30°C liegen. Bevorzugt kann die Glasumwandlungstemperatur des nichtionischen Monomers zwischen etwa 30 und 120°C, besonders bevorzugt zwischen etwa 50 und 110°C liegen. Dadurch wird eine hohe Glasumwandlungstemperatur der Polymeren in der äußeren Phase (Schale) eingestellt, die dazu beiträgt, daß eine homogene Verteilung der in der eingekapselten inneren Phase (Kern) vorhandenen reaktiven Gruppen erreicht wird. Bei Unterschreiten dieses  $T_g$ -Werts kann eine homogene Verteilung insbesondere bei einer hohen Anzahl reaktiver Gruppen nicht mehr gewährleistet werden.

Die Einstellung der Glasumwandlungstemperatur  $T_g$  erfolgt in bekannter Weise durch Auswahl und Menge der verwendeten Monomeren. Die Gewichtsanteile der möglichen Comonomeren wählt man so aus, daß die Glasumwandlungstemperatur  $T_g$  (midpoint temperature gemäß ASTM D3418-82) der Verfilmung der hergestellten redispersierbaren Teilchen die gewünschte modifizierende Wirkung ergibt. Die Glasumwandlungstemperatur kann zum Beispiel durch DSC-Methoden gemessen oder theoretisch durch Berechnungen ermittelt werden. In der vorliegenden Erfindung werden die Glasumwandlungstemperaturen gemäß einer empirischen Näherung von Fox berechnet (T.G. Fox, Bull. Am. Phy. Soc. (ser II) 1,123 (1956) und Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1980, S. 17/18). Für die Glasumwandlungstemperatur gilt demnach:

$$30 \quad \frac{1}{T_g} = \frac{w_A}{T_{g_A}} + \frac{w_B}{T_{g_B}} + \dots \frac{w_n}{T_{g_n}}$$

wobei gilt

$$w_A + w_B + w_C \dots = 1$$

M 2009-09

und  $w_A$ ,  $w_B$ ... die Massenbrüche der Monomeren a, b... und  $T_{gA}$ ,  $T_{gB}$ ... die Glasumwandlungstemperaturen der entsprechenden Copolymeren bedeuten. Die Glasumwandlungstemperaturen bestimmter Homopolymerisate der vorgenannten Monomeren sind bekannt  
5 und zum Beispiel in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Vol. A21 (1992), S. 169 aufgelistet.

Unter den nichtionischen Monomeren (a)) der vorliegenden Erfindung sollen Monomeren verstanden werden, die bei Eintrag in neutrales Wasser ( $pH = 7$ ) bei  $25^\circ C$  und 1  
10 Atm. keine ionische Ladung auszubilden vermögen. Das erfindungsgemäße nichtionische Monomer mit der Glasumwandlungstemperatur über  $30^\circ C$  ist bevorzugt aus der Gruppe, bestehend aus Styrol, Styrolderivaten, wie alpha-Methylstyrol, o-, m- und p-Methylstyrol, o-, m- und p-Ethylstyrol, o,p-Dimethylstyrol, o,p-Diethylstyrol, Isopropylstyrol,  
15 o-Methyl-p-Isopropylstyrol, o,p-Chlorstyrol, p-Bromstyrol, o,p-Dichlorstyrol, o,p-Dibromstyrol, Vinyltoluol, Ethylen, Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylpropionat, Vinyl-n-butyrat, Vinylaurat, Vinylpivalat und Vinylstearat sowie im Handel erhältliche Monomeren VEOVA® 9 bis 11 (VEOVA X ist ein Handelsname der Fa. Shell und steht für Vinylester von Carbonsäuren, die auch als VERSATIC® X-Säuren bezeichnet werden), (Meth-)Acrylamid, ( $C_1-C_{20}$ )-Alkylestern der (Meth-)Acrylsäure, ( $C_1-C_{20}$ )-Alkenylestern der (Meth-)Acrylsäure mit im allgemeinen 1 bis 12, vorzugsweise 1  
20 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 C-Atomen aufweisenden Alkanolen, wie Acrylsäure- und Methacrylsäuremethyl-, -ethyl-, -n-butyl-, -isobutyl-, -t-butyl- und -2-ethylhexylester, Nitrilen alpha,beta-monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie Acrylnitril, sowie C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-konjugierten Dienen, wie 1,3-Butadien und Isopren, ausgewählt. Ferner können auch zwei Vinylreste oder auch zwei Vinylidenreste oder zwei Alkylenreste aufweisende  
25 Monomeren, wie Diester zweiwertiger Alkohole mit alpha,beta-monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, verwendet werden. Für den Fachmann ist es offensichtlich, daß durch Styrolderivate jegliche substituierte Styrolverbindungen umfaßt sind, einschließlich beispielsweise durch Alkylsulfonyl- und Carboxylgruppen modifizierte-Styrolverbindungen. Styrol als auch Styrolderivate sind in der vorliegenden Erfindung bevorzugt. Die Menge des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten nichtionischen Monomers beträgt, wie oben erwähnt, etwa 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht ethylenisch ungesättigter (Co-)Monomeren. Vorzugsweise wird ein Bereich von

12.09.00

etwa 20 bis 50 Gew.-%, insbesondere etwa 30 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht ethylenisch ungesättigter (Co-)Monomeren, eingestellt.

Geeignete hydrophile ethylenisch ungesättigte Monomeren (b)) enthalten zumindest eine Säurefunktionalität und sind aus der Gruppe, bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Acryloxypropionsäure, (Meth)Acryloxypropionsäure, Acryloxyessigsäure, Methacryloyxessigsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Aconitsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Monomethylmaleat, Monomethylitaconat, Monomethylfumarat und Mischungen hiervon ausgewählt. Von diesen sind erfindungsgemäß Acrylsäure und 10 Methacrylsäure bevorzugt. Die Menge an hydrophilem Monomer sollte in einem Bereich von etwa 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der ethylenisch ungesättigten (Co-)Monomeren, liegen. Bevorzugt entfallen auf etwa 1 Gew.-Teil des hydrophilen Monomers mit zumindest einer Säurefunktionalität etwa 70 Gew.Teile der gesamten (Co-)Monomeren.

15 Die übrigen Bedingungen, die bei der Durchführung einer semikontinuierlichen Emulsionspolymerisation und somit auch beim erfindungsgemäßen Verfahren einzuhalten sind, gehören zum Wissen des Fachmanns. Bei einer semikontinuierlichen Emulsionspolymerisation werden die Monomeren kontinuierlich zum Reaktionsgefäß zugegeben. Im 20 Gegensatz hierzu erfolgt bei einer kontinuierlichen Emulsionspolymerisation die Zugabe sowohl von Monomeren, oberflächenaktivem Mittel und Initiator gleichermaßen kontinuierlich zum Reaktionsgefäß. Die erfindungsgemäße Variante einer semikontinuierlichen Emulsionspolymerisation hat demgegenüber den Vorteil, daß Latices mit hohem Feststoffgehalt hergestellt werden können. Durch diese Zugabe der Monomeren wird einerseits die Masse an im System vorhandenen Material erhöht und andererseits kann die Konzentration anderer Reagenzien verringert werden. Die Durchführung der Polymerisation in Monomerzulauffahrweise ermöglicht es zudem die Viskosität der Dispersion u.a. durch die Dosierzeit der Monomeren zu steuern.

30 Die Polymerisation wird vorzugsweise zwischen etwa 50 und 100°C, insbesondere zwischen etwa 60 und 90°C durchgeführt. Die Temperatur kann beispielsweise vom verwendeten Initiatorsystem abhängen. Die Anfangstemperatur beträgt in Einzelfällen vorzugsweise etwa 70°C. Die auf die exotherme Reaktion bei der Polymerisation zurückgehende Wärmeentwicklung kann genutzt werden, um die Reaktionstemperatur zwischen 80 und

90°C einzustellen, wobei gegebenenfalls gekühlt werden muß, um den angegebenen Temperaturrahmen nicht zu überschreiten. Es kann aber auch die insgesamt entstehende Wärmemenge abgeführt werden, um die Anfangstemperatur von etwa 70°C im Verlauf der Reaktion beizubehalten oder sogar noch zu unterschreiten. In Einzelfällen kann auch 5 in einem Autoklaven gearbeitet werden, was die Möglichkeit erschließt, die Polymerisation oberhalb von 100°C durchzuführen.

Zur Durchführung der Polymerisation werden in üblicher Weise radikalische Initiatoren verwendet. Die im Rahmen der Erfindung eingesetzten radikalischen Initiatoren sind 10 entweder wasserlöslich oder wasserunlöslich, d.h., sie sind dann monomerlöslich. Geeignete wasserlösliche Initiatoren sind Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid und wasserlösliche Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis(2-amidinopropandihydrochlorid). Geeignete monomerlösliche Initiatoren sind organische Hydroperoxide, wie tert-Butylhydroperoxid, Pinanhydroperoxid, p-Menthahydroperoxid, Cumolhydroperoxid und Diisopropylphenylhydroperoxid, organische Peroxide, wie Dibenzoylperoxid, Dilaurylperoxid und Diacetylperoxid sowie monomerlösliche Azoverbindungen 15 wie Azoisobutyronitril. Es können auch Gemische von Initiatoren eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist 2,2'-Azobis(2-amidinopropandihydrochlorid).

20 Anstelle eines radikalischen Initiators kann auch ein Initiatorsystem, das aus einem radikalischen Initiator der oben geschilderten Art und einem wasserlöslichen Reduktionsmittel besteht, eingesetzt werden. Die wasserlöslichen Reduktionsmittel wirken als Aktivatoren für die Initiatoren. Geeignete Reduktionsmittel sind Ascorbinsäure, Natrium-, Kalium- und Ammoniumsulfit, Bisulfit und Metabisulfit, Natriumformaldehydsulfoxylat, Weinsäure, Zitronensäure und Glucose. Sie können in Kombination mit einem Schwermetallsalz eingesetzt werden. Die Reduktionsmittel werden in der Regel in einer Menge 25 von 0,01 bis 2 Masse-%, bezogen auf die Gesamt(co-)monomeren, eingesetzt. Sie werden in der Regel während der Polymerisation zudosiert. Der eigentliche radikalische Initiator wird demnach während der Polymerisation gebildet, was beispielsweise durch thermische Zersetzung obigen Initiators, aber auch durch Reaktion des Initiators mit einem wäßrigen Reduktionsmittel erfolgen kann. Die Initiatoren oder die Initiatorkombination werden in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 2 Masse-%, bezogen auf die 30 gesamten (Co-)Monomeren, eingesetzt.

M 20 · 09 · 99

Gängige Zusätze können je nach anwendungstechnischen Bedingungen mitverwendet werden. Als Beispiele seien Verdickungsmittel, Pigmente, flammfestigkeitserhöhende Stoffe, Vernetzer, Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Verfilmungshilfsmittel, Antioxidantien, 5 Fungizide, Entschäumer, Weichmacher, Konservierungsmittel, Netzmittel, Rheologiemodifizierhilfsmittel, Vernetzer, Harze, Klebehilfsmittel, Antiblockmittel und dergleichen genannt, die in üblichen Mengen zugesetzt werden können.

In herkömmlicher Weise können auch bekannte Kettenübertragungsmittel, wie beispielsweise 10 Alkymercaptane, wie sec-Butylmercaptan oder n-Dodecylmercaptan, Bromoform und Tetrachlorkohlenstoff in einer Menge von etwa 0,01 bis 5 Gew.-% verwendet werden. Darüber hinaus kann auch ein geeignetes Quellmittel eingesetzt werden, das für die hydrophoben Polymere der äußeren Phase (Schale) durchlässig ist, um ein Anquellen 15 der Polymerpartikel zu bewirken. Geeignete Quellmittel umfassen Basen aller Art.

Die gezielte Steuerung der Eigenschaftsprofile der zu modifizierenden Substrate, d.h. die verbesserte Wirkung durch die zugesetzten Teilchen, kommt um so mehr zur Geltung, je feinteiliger die Teilchen zugesetzt werden, d.h., es ist besonders vorteilhaft, wenn die dispergierten Polymerisatteilchen einen besonders kleinen Durchmesser aufweisen. Durch 20 die erfindungsgemäße Verfahrensführung können weitgehend monodisperse Latexteilchen mit entsprechenden Teilchendurchmesser gezielt hergestellt werden. "Monodispers" soll in diesem Zusammenhang bedeuten, daß die mittleren Teilchendurchmesser vorzugsweise um etwa  $\pm 10\%$  variieren. Die mittleren Durchmesser der Latexteilchen liegen in einem Bereich von etwa 30 bis 1000 nm, insbesondere von etwa 50 bis 600 nm.

25 Gegenstand der Erfindung sind auch wäßrige Dispersionen von Latexteilchen mit einer heterogenen Morphologie, erhältlich nach dem oben beschriebenen Verfahren.

Ferner bezieht sich die Erfindung auch auf Latexteilchen mit heterogener Morphologie, 30 die aus der wäßrigen Dispersion durch entsprechendes Entfernen des Wassers erhältlich sind. Die erfindungsgemäß erhältlichen Latexteilchen besitzen eine heterogene Morphologie, bei der hydrophile Bereiche im wesentlichen in einer inneren Phase (Kern) und hydrophobe Bereiche im wesentlichen in der äußeren Phase (Schale) vorhanden sind. Die Polymeren der hydrophilen Bereiche sind durch die Polymeren der hydrophoben Berei-

## Mischung

che bedeckt, wobei die Polymeren der hydrophilen Bereiche bevorzugt alkalilöslich sind. Bekannte Morphologien von Latexteilchen sind thematisch in vereinfachter Darstellung in Fig. 1 gezeigt. Es sind dies beispielsweise eine Kern-Schale-Struktur (Fig. 1a), eine inverse Kern-Schale-Struktur (Fig. 1c), eine Brombeer-Struktur (raspberry-like structure) (Fig. 1b), eine Struktur unter Ausbildung sogenannter Domänen (Fig. 1d), ein halbmondförmiger Aufbau (Fig. 1e) oder eine sandwichartige Struktur (Fig. 1f). Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Latexteilchen mit heterogener Morphologie ähnlich den Figuren 1 b, 1c und 1d hergestellt werden, wobei selbstverständlich Mischformen der genannten Morphologien auch erhalten werden können.

10 Die Latexteilchen können nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung in weitgehend monodisperser Form hergestellt werden, d.h., die Teilchendurchmesser liegen in einem engen Größenbereich vor. Um dies zu demonstrieren, ist in Figur 2 eine Aufnahme einer erfindungsgemäß hergestellten Charge monodisperser Latexteilchen mit dem Rasterelektronenmikroskop wiedergegeben. Es sind Latexteilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von etwa 70 nm abgebildet. Man sieht in Figur 2 auch die bereits ange-  
15 sprochene Brombeer-Struktur (siehe auch Fig. 1b) der erfindungsgemäßen Latexteilchen.

20 Durch Zugabe einer Base kann das Polymer in der inneren Phase durch zumindest teilweise Neutralisation herausgelöst werden und somit aus der äußeren Phase vollständig herausdiffundieren. Als Basen eignen sich sog. Quellmittel, für die das hydrophobe Polymer der äußeren Phase durchlässig ist, um ein Aufquellen der Polymere zu bewirken.  
25 Geeignete Quellmittel umfassen Basen, wie Ammoniak, Ammoniumhydroxid und flüchtige niedere aliphatische Amine, wie Morphin, Trimethylamin und Triethylamin. Ferner können auch Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid, Zinkammoniumkomplexe, Kupferammoniumkomplexe, Silberammoniumkomplexe, Strontiumhydroxid, Bariumhydroxid und dergleichen eingesetzt werden.

30 Demnach erfüllt die äußere Phase (Schale) die Funktion eines Schutzschildes, die sowohl in wässriger Dispersion, als auch in Pulverform die reaktiven Gruppen der Polymere der inneren Phase (Kern), insbesondere die Carboxylgruppen vor sofortiger Umsetzung schützt. Hierdurch kann gezielt eine verzögerte Freisetzung des Polymers der inneren Phase in kontrollierten Raten durch Zugabe einer der obengenannten Basen erfolgen. Durch die verzögerte Freisetzung kann eine sofortige Komplexbildung, wie zum Beispiel

M 2009-00

der Carboxylgruppe mit Metallionen im Zement, oder sonstige unerwünschte Blockierung über elektrostatische Wechselwirkung der reaktiven Gruppen vermieden werden. Das Verhindern einer unmittelbaren Umsetzung der Reaktanten ist von Vorteil, wenn eine längere Ver- bzw. Bearbeitungszeit erforderlich ist und ein zu schnelles Durchreagieren der Komponenten in Form von Abbinden, Aushärten oder dergleichen vermieden werden soll. Dieser erfindungsgemäße Effekt wird auch durch sehr hohe Konzentrationen der reaktiven Gruppen des Polymers der inneren Phase nicht beeinträchtigt, was wohl auf die erfindungsgemäß erzielte homogene Verteilung der reaktiven Gruppen des Polymers der inneren Phase zurückzuführen ist.

10 Gegenstand der Erfindung sind auch Latexteilchen mit heterogener Morphologie in Form eines redispergierbaren Pulvers, erhältlich aus der oben beschriebenen wäßrigen Dispersion durch entsprechendes Entfernen des Wassers. Die Entfernung des Wassers, d.h. die Trocknung, der Dispersionen wird insbesondere mit Sprüh- oder Gefriertrocknen 15 durchgeführt. Ein besonders günstiges Verfahren zur Trocknung der wäßrigen Dispersionen ist das Verfahren der Sprühtrocknung, bei dem die wäßrige Dispersion in einem Warmluftstrom versprüht und entwässert wird. Vorzugsweise werden dabei die Trockenluft und die versprühte wäßrige Dispersion im Gleichstrom durch den Trockner geführt. Das redispergierbare Pulver kann als pulverförmige Fertigmischung verwendet werden, 20 die nur noch mit Wasser angerührt werden muß. Das Pulver kann je nach dem gewünschten Anwendungszweck in mehr oder weniger konzentrierter Form in Wasser redispersiert werden.

25 Die Latexteilchen mit heterogener Morphologie in Form einer wäßrigen Dispersion oder eines redispergierbaren Pulvers gemäß der vorliegenden Erfindung können vielseitig Verwendung finden, z.B. in Verbund- und Beschichtungsmörteln, Zementfarben und Kunststoffen, kunststoffhaltigen zementgebundenen Systemen, insbesondere im Mörtel, und kunststoffgebundenen zementfreien Bindemitteln, insbesondere in zementfreien Mörteln, Gipsmörteln, Grundierungen, Putzen, Teppich-, Holz-, Pulver- und Bodenklebstoffen, sowie in Tapetenkleister, Dispersionspulverfarben und Glasfaserverbundsystemen. Diese erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen und die aus ihnen durch Trocknung erhältlichen Latexteilchen, insbesondere in Form redispergierbarer Pulver, eignen sich beispielsweise zur Modifizierung von zementären Bauklebern, zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit und zur Erhöhung der Wasserfestigkeit. Neben einer bevor-

zugten Anwendung in Fliesenklebern ist auch der Einsatz in zementhaltigen Produkten allgemeiner Art möglich. Bezogen auf Zement wird das Polymerisat dabei meist in einer Menge von etwa 3 bis 30 Gew.-%, vorteilhafterweise auch in einer Menge von etwa 7 bis 20 Gew.-% zugesetzt. Ein erfindungsgemäß modifizierter Mörtel verfügt über 5 hervorragende Verarbeitbarkeit, wie dies vom Verarbeiter gefordert wird. In typischer Weise enthalten solche modifizierte Mörtel: etwa 50 bis 85 Gew.-Teile Sand (arithmetisches Mittel der Korngrößendurchmesser im Bereich von etwa 0,1 bis 0,3 mm), etwa 15 bis 40 Gew.-Teile Zement und das erfindungsgemäße Polymerisat im Gewichtsverhältnis Polymer/Zement = etwa 0,03 bis 0,30. Selbstverständlich können diverse 10 Zusätze wie Cellulose, Fasern usw. je nach Bedarf zugegeben werden.

Die Latexteilchen, insbesondere in Form eines redispersierbaren Pulvers, eignen sich auch als Füllmaterial für Säulen in chromatographischen Trennverfahren, wie der Gaschromatographie oder der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) oder können als 15 Eichmaterial für Vorrichtungen zur Messung der Teilchengröße, z.B. bei SEM, TEM sowie Lichtstreuungsgeräten Verwendung finden, da die Teilchen aufgrund des Herstellungsverfahrens weitgehend gleiche Durchmesser besitzen, d.h. homogen bzw. monodispers sind.

Erfindungsgemäße Latexteilchen, insbesondere in Form redispersierbarer Pulver, können darüber hinaus als Träger zur verzögerten Freisetzung für Wirkstoffe aller Art eingesetzt werden. Die Wirkstoffe können hierbei entweder durch Einpolymerisieren in das (Co-)Polymerisatteilchen oder durch Zugabe bei der Redispersierung der Teilchen zugeführt werden. Der enthaltene Wirkstoff wird dann verzögert freigesetzt, was beispielsweise durch Zugeben oder Einbringen in ein wirkstofflösendes Medium erfolgen kann. Die eingesetzten Wirkstoffe können im landwirtschaftlichen Bereich Einsatz finden, beispielsweise sind dies Fungizide, Herbizide, Phytohormone, Insektizide, Nematizide, Rodentizide und Akarizide. Im Nahrungsmittelsektor eignen sich Vitamine, Mineralstoffe und dergleichen als Wirkstoffe, die mittels des redispersierbaren Pulvers in verzögter Form abgegeben werden können. Auch im Arzneimittelsektor finden die erfindungsgemäßen 20 Latexteilchen, insbesondere als redispersierbare Pulver, in Form von inerten Trägermaterialien für die Aufnahme später freizusetzender Arzneimittel Verwendung.

12.08.93

Mit der Erfindung sind eine Vielzahl von Vorteilen verbunden. Die Verwendung von Schutzkolloiden oder oberflächenaktiven Mitteln bei der Emulsionspolymerisation kann verringert werden, wodurch eine Koagulation während der Polymerisation und während der Sprühtrocknung generell ausgeschlossen wird. Spray- sowie Trockenhilfsmittel sind nicht notwendig, Antiblockiermittel können gänzlich entfallen. Überraschenderweise hat sich außerdem herausgestellt, daß die Lagerstabilität sowohl der Dispersion als auch der Latexteilchen, insbesondere auch in Form eines redispergierbaren Pulvers, wesentlich verbessert wird, wobei zudem die Wasserbeständigkeit der Latexteilchen verbessert wird.

Verwendet man in der inneren Phase säurefunktionelle Monomere, die durch Alkali freigesetzt werden können, so werden die Verarbeitungseigenschaften, bspw. in Zement die Adhäsion und das Bindungsvermögen, verbessert. Diese Eigenschaften bleiben auch bei hohen Konzentrationen reaktiver Gruppen des Polymers in der inneren Phase erhalten. Durch die vorliegende Erfindung ist es somit möglich, hydrophile Monomereinheiten mit hoher Konzentration einzukapseln, wodurch beispielsweise eine vorzeitige Umsetzung oder Vernetzung mit Metallionen wie Calcium, Aluminium und Magnesium in hydraulischen oder metallionischen Bindungssystemen verhindert wird.

Die verzögerte Umsetzung zwischen beispielsweise den Carboxylgruppen und den Metallionen während der Anwendung kann gegenüber gering funktionalisierten Latexpolymeren zu überragenden Bindungs- und Beschichtungseigenschaften führen. Darüber hinaus ist neben der Verarbeitbarkeit auch die Scherstabilität ausgezeichnet, weil die hydrophobe, inerte äußere Phase (Schale) die hydrophilen Polymeren der inneren Phase (Kern) schützen. Sowohl die Produktausführung, als auch die Handhabbarkeit werden, verglichen mit anderen heterogenen Latexstrukturen, ersichtlich wesentlich verbessert, wodurch die erfindungsgemäßen Produkte herkömmlichen Produkten im Stand der Technik weit überlegen sind. Die erfindungsgemäßen Latexteilchen, insbesondere in Form eines redispergierbaren Pulvers, sind auch besonders vorteilhaft als inerte Trägermaterialien für eine Vielzahl von Wirkstoffen, beispielsweise aus dem landwirtschaftlichen Bereich, den Nahrungsmittel- und Arzneimittelsektor, einsetzbar. Diese Wirkstoffe können hierdurch leicht dosiert und aufgrund der verzögerten Freisetzung gezielter eingesetzt werden. Die erfindungsgemäße spezielle Latexmorphologie führt demzufolge zu überragenden Eigenschaften der Latexteilchen.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen, welche die erfindungsgemäße Lehre nicht beschränken sollen, im einzelnen beschrieben. Dem Fachmann sind im

M 28.08.93

Rahmen der erfundungsgemäßen Offenbarung weitere Ausführungsbeispiele offensichtlich.

In den Beispielen werden folgende Abkürzungen verwendet:

5	MMA	Methylmethacrylat,
	BA	Butylacrylat,
	MAPTAC	N-[3-(Trimethylammonium)propyl]-methacrylamidchlorid,
	DMAPMA	N-[3-(Dimethylamino)propyl]-methacrylamid,
	DMAPMA-epi	N,N-[3-Chloro-2-hydroxypropyl]-3-dimethylammonium-
10		propyl]-methacrylamidchlorid,
	AA	Acrylsäure,
	St	Styrol,
	PVOH	Polyvinylalkohol,
	GMA	Glycidylmethacrylat,
15	TRITON®	Marke von Rohm & Haas für ein Sortiment von nichtionogenen Tensiden
	und	
	VEOVA®-10	Vinylester von Versatic 10® (VEOVA® X ist eine Marke der Firma Shell und steht für Vinylester von Carbonsäuren, die auch als Versatic® X-Säuren bezeichnet werden).
20		

### Beispiel 1

In einen 2l-Glasreaktor, ausgerüstet mit einem Rührer und einer Temperaturregelung, wurden nacheinander 5,0 g Triton® X-405, 0,8 g Natriumlaurylsulfat und 470 g entionisiertes Wasser hinzugegeben. Man legt 12,0 g der später verwendeten Monomer-mischung (in diesem Beispiel bestehend aus Styrol, Acrylsäure, Methacrylsäure und Butylacrylat) vor. Anschließend wurde mit Stickstoff gespült und unter Rühren auf 80°C geheizt. Eine Minute später wurde 1,0 g 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochloride (von Wako Chemicals GmbH; nachfolgend als V-50 bezeichnet) in einer Portion dazugegeben. Beim Erreichen dieser Temperatur wurden gleichzeitig 15,0 g einer 50%igen wäßrigen Lösung von MAPTAC (N-[3-(Trimethylammonium)-propyl]-methacrylamidchlorid) zusammen mit 60,0g entionisiertem Wasser während einer halben Stunde zudosiert. 30 Minuten nach dem Start der obigen Zuläufe wurden 1,7 g V-50, gelöst in 60 g Wasser, während 3,5 Std. zudosiert. Es wurde darauf geachtet, daß die

M 26.09.93

Temperatur während der ganzen Zeit auf 80 und 85°C gehalten wurde. 30 Minuten nach dem Polymerisationsstart wurden während 3,0 Std. eine Monomermischung von 200 g Styrol, 10 g Acrylsäure, 100g Methacrylsäure und 250 g Butylacrylat zudosiert. Nachdem alle Zuläufe beendet waren, wurde auf 35°C abgekühlt. Der Festkörper betrug 5 50,0%, die Viskosität 1431 mPas und der pH-Wert lag bei 2,7. Der mittlere Latexteilchendurchmesser beträgt 70 nm ± 5 nm; die Latexteilchen weisen eine sogenannte Brombeer-Struktur („occluded morphology“) auf.

### Beispiel 2

10 Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch Methylmethacrylat als Comonomer statt Styrol polymerisiert wird. Wegen der unterschiedlichen Grenzflächenspannungen und Hydrophilität, wird mit MMA nicht die gleiche Latexmorphologie wie in Beispiel 1 erzielt. Der Festkörper betrug 50,0%, die Viskosität 163 mPas und der pH-Wert lag bei 2,8. Die Teilchengröße liegt zwischen 65-75 nm; es liegt eine homogene Latexstruktur 15 vor.

### Beispiel 3

20 Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch nur Natriumlaurylsulfat (SLS) als Stabilisator für die Emulsionspolymerisation eingesetzt wurde. In einen 2l-Glasreaktor, ausgerüstet mit einem Rührer und einer Temperaturregelung, wurden nacheinander 10,0 g Natrium-25 laurylsulfat und 540 g entionisiertes Wasser gegeben. Man legt 4,8 g der später verwendeten Monomermischung (in diesem Beispiel bestehend aus Styrol, Acrylsäure, Methacrylsäure 2-Ethylhexylacrylate und Butylacrylat) vor. Anschließend wurde mit Stickstoff gespült und unter Rühren auf 80°C geheizt. Eine Minute später wurde 0,2g Ammoniumpersulfat (nachfolgend als APS bezeichnet) in einer Portion dazugegeben. Gleich nach dem Start der obigen Zugabe wurden 1,5 g APS, gelöst in 60 g Wasser, und eine Monomermischung von 300 g Styrol, 10 g Acrylsäure, 120g Methacrylsäure und 120 g Butylacrylat und 40 g 2-Ethylhexylacrylat während 3,5 Std. zudosiert. Es wurde darauf geachtet, daß die Temperatur während der ganzen Zeit auf 80 und 85°C gehalten wurde.  
30 Nachdem alle Zuläufe beendet waren, wurde auf 35°C abgekühlt. Der Festkörper betrug 50,0%, die Viskosität 7120 mPas und der pH-Wert lag bei 2,3.

M 28.09.99

Nachfolgend werden Anwendungsbeispiele erläutert, die die verbesserten Eigenschaften der Dispersionen in zementhaltigen Produkten aufzeigen:

5      **Beispiel 4**

Zur anwendungstechnischen Prüfung der Polymerdispersionen aus den Beispielen 1 und 2 wurde von der folgenden Zusammensetzung der Mörtelmasse ausgegangen:

60,0g Quarzsand gemäß DIN 1164, Teil 7 der Korngruppe 0,1 bis 0,3 mm,

35,0g Portlandzement CEM52,5,

10     24,0g Wasser,

0,4g Cellulose (MH2000xp, Herkules) und

5,0g (Co-)Polymerisatlatexteilchen.

15     Es wurden die Haftzugfestigkeit, Naßlagerung und Wasserfestigkeit bestimmt; die Auswertung der Haftfestigkeit lag dem Entwurf für die Europäische Norm CEN/prEN 1348 von Oktober 1993 zugrunde. Die Parameter wurden wie folgt gemessen:

**- Haftzugfestigkeit:**

20     Eine Steinzeugfliese (EN 176) mit den Abmessungen 50 mm x 50 mm wurde nach einer Einlegezeit innerhalb von 5 min nach Auftrag mit 20 N für 30 sec belastet. Die Haftzugprüfung erfolgte nach 28 Tagen.

**- Naßlagerung:**

25     Eine Steinzeugfliese (EN 176) mit den Abmessungen 50 mm x 50 mm wurde nach einer Einlegezeit innerhalb von 5 min nach Auftrag mit 20 N für 30 sec belastet. Die Haftzugprüfung erfolgte nach 7 Tagen Normalklima und 20 Tagen unter Wasser.

**- Wasserfestigkeit:**

30     Dividiert man die Haftfestigkeit nach Naßlagerung durch die Standard-Lagerung (Trockenlagerung), entspricht die resultierende %-Zahl der Wasserfestigkeit. Je kleiner die Zahl desto schlechter ist die Wasserfestigkeit

Die nachfolgende Tabelle zeigt die erzielten Ergebnisse:

M 26.09.99

Tabelle:

Copolymerisat	Verarbeitbarkeit	Haftung Standard (N/mm <sup>2</sup> )	Haftung Naßlagerung (N/mm <sup>2</sup> )	Naß/Standard (%)
Beispiel Nr.				
1	sehr gut	0,87	1,11	127,6
2	sehr schlecht	0,95	0,66	69,5
PVOH-stabilisiert St/BA	sehr gut	1,07	0,67	62,6

5 Es ist außergewöhnlich, daß die erfindungsgemäßen (Co)-Polymeren mit hohem Carboxylgruppen-Gehalt eine derartig gute Verarbeitbarkeit besitzen. Bei Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel), bei dem die erfindungsgemäße Morphologie nicht vorliegt, ist demgegenüber die Verarbeitbarkeit sehr schlecht, da normalerweise sofort eine unerwünschte Komplexbildung stattfindet. Die erfindungsgemäße heterogene Latexmorphologie erlaubt 10 eine Verzögerung der Freisetzung der Carboxylgruppen. Durch die verzögerte Freisetzung kann beispielsweise eine sofortige Komplexbildung mit Metallionen im Zement vermieden werden. Die kontrollierte Freisetzung von reaktiven Gruppen ermöglicht eine später erfolgende Komplexbildung und erhöht dadurch die Haftfestigkeit auf mineralischen Untergründen, insbesondere auch nach Naßlagerung.

15

\* \* \*

Elotex AG  
u.Z.: Pat1320/7-98

München, den 22.07.1998  
Dr.H/fg+mr

5

Patentansprüche

- 10 1. Verfahren zur Herstellung wässriger Dispersionen von Latexteilchen mit hetero-  
gener Morphologie durch eine semikontinuierliche Emulsionspolymerisation, um-  
fassend Emulsionspolymerisieren ethylenisch ungesättigter (Co-)Monomeren unter  
Zugabe kationischer und/oder anionischer und/oder nichtionischer Emulgatoren  
und/oder von Schutzkolloiden als Stabilisatoren, die als solche direkt eingesetzt  
oder in situ synthetisiert werden, wobei die semikontinuierliche Emulsionspolyme-  
risation in Gegenwart des oder der Stabilisatoren mit einer Monomertermischung  
durchgeführt wird, die
- 20 a) mindestens ein nichtionisches ethylenisch ungesättigtes Monomer mit einer  
Glasumwandlungstemperatur Tg über etwa 30°C in einer Menge von etwa 10  
bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht ethylenisch ungesättigter (Co-)  
Monomeren, und
- b) mindestens ein hydrophiles ethylenisch ungesättigtes Monomer in einer Menge  
von etwa 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht ethylenisch  
ungesättigter (Co-)Monomeren, enthält.
- 30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsionspoly-  
merisation in Gegenwart einer in situ-gebildeten Saat durchgeführt wird, wobei zur  
Ausbildung der Saat ethylenisch ungesättigte (Co-)Monomeren in einer Menge von  
etwa 0,01 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der ethylenisch  
ungesättigten (Co-)Monomeren, herangezogen werden.
- 35 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Stabilisator  
ein (Co-)Polymer mit kationischer Funktionalität ist, das durch (Co-)Poly-  
merisation im wässrigen Medium von ethylenisch ungesättigten (Co-)Monomeren

H 200000

erhalten wird, worin mindestens ein (Co-)Monomer eine kationische Funktionalität aufweist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die kationische Funktionalität auf eine quaternäre Ammoniumgruppe zurückgeht.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die (Co-)Monomeren zusätzlich mindestens eine anionische Funktionalität aufweisen.
- 10 6. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die (Co-)Monomeren zumindest eine protonierte reaktive Gruppe umfassen, die bei geeigneter Anhebung des pH-Wertes deprotoniert wird.
- 15 7. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasumwandlungstemperatur Tg des nichtionischen Monomers zwischen etwa 30 und 120°C, insbesondere zwischen etwa 50 und 110°C, liegt.
- 20 8. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophile ethylenisch ungesättigte Monomer zumindest eine Säurefunktionalität aufweist.
- 25 9. Verfahren nach Anspruch 8, worin das hydrophile ethylenisch ungesättigte Monomer aus der Gruppe, bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Acryloxypropionsäure, (Meth-)Acryloxypropionsäure, Acryloxyessigsäure, Methacryloxyessigsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Aconitsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Monomethylmaleat, Monomethylitaconat, Monomethylfumarat und Mischungen hiervon, ausgewählt ist.
- 30 10. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das hydrophile ethylenisch ungesättigte Monomer eine Acryl- oder Methacrylsäure ist.
11. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtionische ethylenisch ungesättigte Monomer aus der

Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Styrol, Styrolderivaten, wie alpha-Methylstyrol, o-, m- und p-Methylstyrol, o-, m- und p-Ethylstyrol, o,p-Dimethylstyrol, o,p-Diethylstyrol, Isopropylstyrol, o-Methyl-p-Isopropylstyrol, o,p-Chlorstyrol, p-Bromstyrol, o,p-Dichlorstyrol, o,p-Dibromstyrol, Vinyltoluol, Ethylen, Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylpropionat, Vinyl-n-butyrat, Vinylaurat, Vinylpivalat und Vinylstearat, VEOVA® 9 bis 11, (Meth-)Acrylamid, (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-Alkylester der (Meth-)Acrylsäure oder (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-Alkenylestern der (Meth-)Acrylsäure mit 1 bis 12 C-Atomen aufweisenden Alkanolen, wie Acrylsäure- und Methacrylsäuremethyl-, -ethyl-, -n-butyl-, -isobutyl-, -t-butyl- und -2-ethylhexylester, Nitrilen alpha, beta-monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie Acrylnitril, sowie C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-konjugierten Dienen, wie 1,3-Butadien und Isopren, zwei Vinylreste, zwei Vinylidenreste oder zwei Alkylenreste aufweisenden Monomeren, wie Diester zweiwertiger Alkohole mit alpha,beta-monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren.

- 15
12. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das nichtionische ethylenisch ungesättigte Monomer Styrol oder ein Styrolderivat ist.
  

20

  13. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß auf 1 Gew.-Teil hydrophiles ethylenisch ungesättigtes Monomer mit zumindest einer Säurefunktionalität etwa 70 Gew.-Teile (Co-)Monomeren entfallen.
  

25

  14. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die (co-)polymeren Saat- bzw. Latexteilchen weitgehend monodispers sind.
  

30

  15. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Latexteilchen einen mittleren Durchmesser von etwa 30 bis 1000 nm, insbesondere etwa 50 bis 600 nm, aufweisen.
  
  16. Wässrige Dispersion von Latexteilchen mit heterogener Morphologie, erhältlich nach einem Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15.

M 20008-00

17. Latexteilchen mit heterogener Morphologie, erhältlich aus einer wäßrigen Dispersion nach Anspruch 16 durch entsprechendes Entfernen des Wassers.
- 5      18. Latexteilchen nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Latexteilchen eine heterogene Morphologie aufweisen, bei der hydrophile Bereiche im wesentlichen in einer inneren Phase und hydrophobe Bereiche im wesentlichen in einer äußeren Phase vorhanden sind und die Polymeren der hydrophilen Bereiche von den Polymeren der hydrophoben Bereiche bedeckt sind.
- 10     19. Latexteilchen nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymeren der hydrophilen Bereiche alkalilöslich sind.
- 15     20. Latexteilchen mit heterogener Morphologie in Form eines redispergierbaren Pulvers, erhältlich aus einer wäßrigen Dispersion nach Anspruch 16 durch entsprechendes Entfernen des Wassers, insbesondere durch Sprüh- oder Gefriertrocknen.
- 20     21. Verwendung der wäßrigen Dispersion nach Anspruch 16 in Verbund- und Beschichtungsmörteln, Zementfarben und Klebstoffen, kunststoffhaltigen zementgebundenen Systemen, insbesondere Mörtel, und kunststoffgebundenen zementfreien Bindemitteln, insbesondere in zementfreien Mörteln, Gipsmörteln, Grundierungen, Putzen, Teppich-, Holz-, Pulver- und Bodenklebstoffen sowie in Tapetenkleister, Dispersionspulverfarben und Glasfaserverbundsystemen.
- 25     22. Verwendung der Latexteilchen mit heterogener Morphologie in Form des redispergierbaren Pulvers nach Anspruch 20 in Verbund- und Beschichtungsmörteln, Zementfarben und Klebstoffen, kunststoffhaltigen zementgebundenen Systemen, insbesondere Mörtel, und kunststoffgebundenen zementfreien Bindemitteln, insbesondere in zementfreien Mörteln, Gipsmörteln, Grundierungen, Putzen, Teppich-, Holz-, Pulver- und Bodenklebstoffen sowie in Tapetenkleister, Dispersionspulverfarben und Glasfaserverbundsystemen, als Füllmaterial für Säulen in chromatographischen Trennverfahren, insbesondere in der Gaschromatographie und der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) sowie als Eichmaterial für Vorrichtungen zur Vermessung der Teilchengröße.

M 25 09 - 99

23. Verwendung der Latexteilchen mit heterogener Morphologie in Form des  
redispergierbaren Pulvers nach Anspruch 20 als Träger zur verzögerten Frei-  
setzung für Wirkstoffe aller Art, insbesondere im landwirtschaftlichen Bereich für  
Fungizide, Herbizide, Phytohormone, Insektizide, Nematizide, Rodentizide,  
Akarizide und dergleichen, im Nahrungsmittelbereich für Vitamine, Mineralstoffe  
und dergleichen oder im Arzneimittelsektor zur Verabreichung von Medikamenten.

Elotex AG  
Pat 1320/7-98

München, den 22.07.1998  
Dr.H/fg+mr

5

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wäßriger Dispersionen von Latexteilchen mit heterogener Morphologie durch eine semikontinuierliche Emulsionspolymerisation, umfassend Emulsionspolymerisieren ethylenisch ungesättigter (Co-)Monomeren unter Zugabe kationischer und/oder anionischer und/oder nichtionischer Emulgatoren und/oder von Schutzkolloiden als Stabilisatoren, die als solche direkt eingesetzt oder in situ synthetisiert werden, wobei die semikontinuierliche Emulsionspolymerisation in Gegenwart des oder der Stabilisatoren mit einer Monomermisschung durchgeführt wird, die

- 20           a) mindestens ein nichtionisches ethylenisch ungesättigtes Monomer mit einer Glasumwandlungstemperatur Tg über etwa 30°C in einer Menge von etwa 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht ethylenisch ungesättigter (Co-) Monomeren, und
- b) mindestens ein hydrophiles ethylenisch ungesättigtes Monomer in einer Menge von etwa 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht ethylenisch ungesättigter (Co-)Monomeren, enthält.

25

\* \* \*

H 2809-92

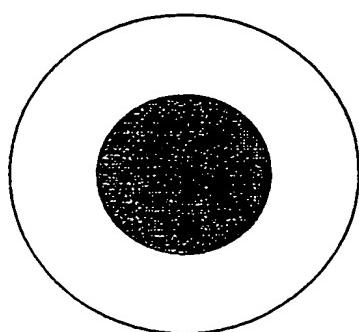


Fig. 1a

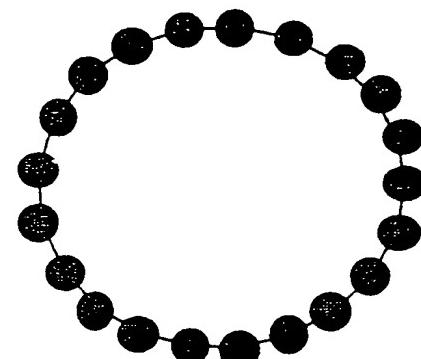


Fig. 1b

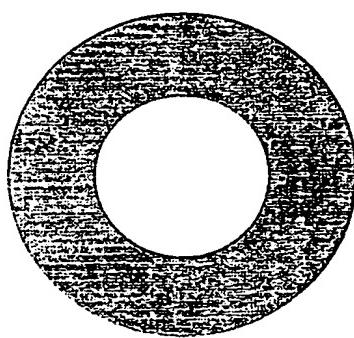


Fig. 1c

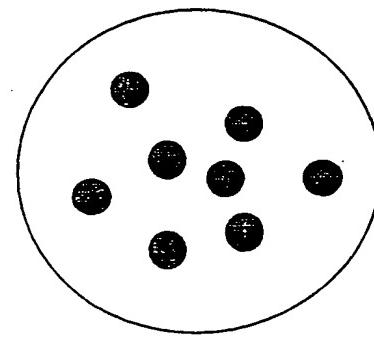


Fig. 1d

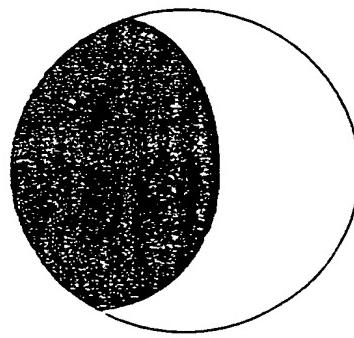


Fig. 1e

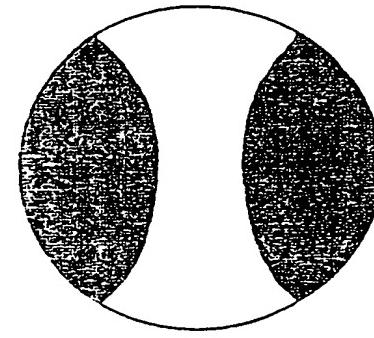


Fig. 1f

Fig. 1



Fig. 2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**